

RESIN FOR THiocarbamic Acid S-ALKYL ESTER LENS AND LENS COMPOSED OF THE SAME RESIN

Patent Number: JP1311118
Publication date: 1989-12-15
Inventor(s): MIURA TORU; others: 02
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP1311118
Application Number: JP19880140482 19880609
Priority Number(s):
IPC Classification: C08G18/38; G02B1/04
EC Classification:
Equivalents: JP2575811B2

Abstract

PURPOSE: To obtain the subject colorless transparent resin having high refractive index, low dispersion, light weight and excellent weather-resistance and impact-resistance and useful as a material for optical element such as eyeglass lens and camera lens, by reacting a polyisocyanate with a specific polythiol.

CONSTITUTION: The objective resin can be produced by reacting (A) a polyisocyanate (e.g., hexamethylene diisocyanate) with (B) a polythiol of formula I (X is mercapto-substituted lower alkylene; m is 1 or 2) [e.g., thiobis(1,2-dimercaptoethane)]. The compound of formula I is preferably a mixture of a reaction product produced by reacting a compound of formula II (A<1> is halogen-substituted lower alkylene; Y is halogen) with an alkali hydroxide or produced by hydrolyzing a compound of formula III or IV (A<2> is lower alkylene substituted with group of formula V; R is alkyl, etc.; A<3> is lower alkylene substituted with group of formula VI).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑪ 公開特許公報 (A)

平1-311118

⑤Int.Cl.⁴C 08 G 18/38
G 02 B 1/04

識別記号

NDQ

庁内整理番号

7602-4J
7102-2H

⑥公開 平成1年(1989)12月15日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑦発明の名称

チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ

⑧特願 昭63-140482

⑨出願 昭63(1988)6月9日

⑩発明者

三浦 徹 福岡県大牟田市山下町35

⑪発明者

岡崎 光樹 福岡県大牟田市山下町35

⑫発明者

永田 輝幸 福岡県大牟田市白金町154

⑬出願人

三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明細書

1. 発明の名称

チオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ

2. 特許請求の範囲

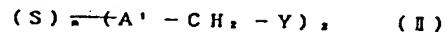
1. ポリイソシアネートとポリチオールを反応させてチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂を得るに際して、ポリチオールとして、一般式 (I)



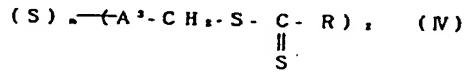
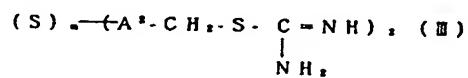
(式中、Xは少なくとも1つ以上のメルカブト基で置換された低級アルキレン基であり、mは1または2である。)で示されるポリチオールを使用することを特徴とするチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂。

2. 請求項1記載のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂からなるレンズ。

3. ポリチオールが一般式 (II)



(式中、A¹は少なくとも1つ以上のハロゲン原子で置換された低級アルキレン基、Yはハロゲン原子、nは1または2である。)で示される化合物に水硫化アルカリを作用させて得られる反応生成混合物、または一般式 (III) および (IV)



(式中、nは1または2であり、A²は少なくとも1つ以上の-S-C=NH基で置換された

低級アルキレン基であり、Rはアルキル基、アルキルアミノ基であり、A³は少なくとも1つ以上の-S-C-R基で置換された低級アルキ

レン基である。)で示される化合物を加水分解させて得られる反応生成混合物である、請求項1記載のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ樹脂。

4. 請求項3記載のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂からなるレンズ。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はチオカルバミン酸S-アルキルエステル系レンズ用樹脂及びその樹脂からなるプラスチックレンズに関するものである。

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

(従来の技術)

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジェチレングリコールビス(アリールカーボネート) (以下D.A.C.と称す) をラジカル重合させたものである。この樹脂は、耐衝撃性に優

れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性、および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。

しかしながら屈折率が無機レンズ($n_s = 1.52$)に比べ $n_s = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このためより屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の1つとして、イソシアネート化合物とジェチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応(特開昭57-136601)、もしくは、テトラブロモビスフェノールAなどのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭58-164615)やジフェニルスルフィド骨格を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-194401)により得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

また、本発明者らは高屈折率レンズ用樹脂とし

て、イソシアネート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応(特開昭60-217229)、さらにはポリチオール化合物との反応(特開昭60-199016、特開昭62-267316、特開昭63-46213)より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズを先に提案した。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C.を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、分散が大きい、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

また本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても、屈折率、分散、耐候性すべてを満足しうるものとは言えず、さらなる改良が望まれる。

(課題を解決するための手段)

このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加え、ポリチオールとして一般式(1)

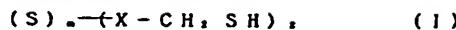


(式中Xは少なくとも一つ以上のメルカブト基で置換された低級アルキレン基であり、mは1又は2である。)

で示されるポリチオールを選択し、このポリチオールをポリイソシアネートと反応させることによって得られるプラスチックレンズが前述の問題を解決し優れた光学物性を持つことを見出した。

又、一般式(1)で示されるポリチオールは、通常知られている方法で得ることができるが、この際、分子内ジスルフィド化及び分子内スルフィド化が起こり易く、通常環状ポリチオールがかなりの量で副生する。本発明者らは式(1)化合物としてこれらの不純物を含んだ混合物のまま使用しても、一般式(1)で示されるポリチオールを精製して使用する場合とほぼ同等の光学物性を持つプラスチックレンズが得られることをも見出し本発明に到達した。

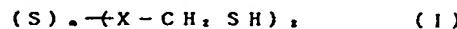
即ち本発明は、一般式(1)



(式中Xは少なくとも一つ以上のメルカブト基で置換された低級アルキレン基であり、mは1又は2である。)

で示されるポリチオールをポリイソシアネートと反応させることによって得られるレンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズ、さらには式(1)化合物を通常の方法により製造し、生成した反応生成混合物より式(1)化合物を単離することなく、ポリイソシアネートと反応させることにより得られるレンズ用樹脂及びその樹脂からなるレンズである。

本発明において原料として用いるポリチオールとしては、一般式(1)



(式中Xは少なくとも一つ以上のメルカブト基で置換された低級アルキレン基であり、mは1又は

2である。)で示される化合物が用いられる。

例えば、チオビス(1,2-ジメルカブトエタン)、チオビス(1,3-ジメルカブトプロパン)、チオビス(2,3-ジメルカブトプロパン)、チオビス(2,2-3-トリメルカブトプロパン)、チオビス(2,4-ジメルカブトブタン)、チオビス(3,4-ジメルカブトブタン)、チオビス(2,3,4-トリメルカブトブタン)、チオビス(2,2,4-トリメルカブトブタン)、チオビス(4,5-ジメルカブトベンタン)、チオビス(2,2,4,5-テトラメルカブトベンタン)、チオビス(5,6-ジメルカブトヘキサン)、チオビス(2,3,4,5,6-ペンタメルカブトヘキサン)、ジチオビス(1,2-ジメルカブトエタン)、ジチオビス(1,3-ジメルカブトプロパン)、ジチオビス(2,3-ジメルカブトプロパン)、ジチオビス(2,4-ジメルカブトブタン)、ジチオビス(3,4-ジメルカブトブタン)、ジチオビス(2,3,4-トリメルカブトブタン)、ジチオビス(2,2,4-トリメルカブトブタン)、ジチオビス(4,5-ジメルカブトベン

タン)、ジチオビス(2,2,4,5-テトラメルカブトベンタン)、ジチオビス(2,3,4,5,6-ペンタメルカブトヘキサン)等が挙げられる。

これらはそれぞれ単独で用いることもまた2種以上混合して用いても良い。

式(1)化合物の製造法としては、例えば

①相当するポリハロゲノ化合物に水硫化ソーダ及び硫化ソーダを作用させる製造法。

②相当するポリチウロニウム塩、ポリジチオカルバミン酸エステル、ポリジチオ炭酸エステル及びポリブンテ塩等を加水分解させる製造法。

等が知られている。

しかしながら、式(1)化合物をこれらの製造法で得るに際し、通常分子内スルフィド化及び分子内ジスルフィド化が起こり、環状ポリチオールが1~50%程度副生し、式(1)化合物はこれら副生物を含んだ混合物として得られる。

本発明においては、精製した式(1)化合物を原料ポリチオールとして使用するが、副生物を含んだ混合物を原料ポリチオールとして使用しても

何ら差し支えない。

本発明に於いて原料として用いる、ポリイソシアネートとしては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナンメチレンジイソシアネート、2,2'-ジメチルベンタジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタン、ビス(イソシアネートエチル)カーボネート、ビス(イソシアネートエチル)エーテル、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテル-*n*,*n'*-ジイソシアネート、リジンジイソシア

ネートメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアネートエチル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、2-イソシアネートプロピル-2,6-ジイソシアネートヘキサノエート、キシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ビス(イソシアネートプロピル)ベンゼン、ビス(イソシアネートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアネートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアネートエチル)フタレート、メシチリレントリイソシアネート、2,6-ジ(イソシアネートメチル)フラン、等の脂肪族ポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、

- (3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン等の脂環族ポリイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタリンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビベンジル4,4'-ジイソシアネート、ビス(イソシアネートフェニル)エチレン、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアネ

ビス(4-イソシアネート- α -ブチリデン)ベンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビシクロ (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-イソシアネートメチル-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-6-イソシアネートメチル-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2-(3-イソシアネートプロピル)-5-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-3-(3-イソシアネートプロピル)-6-(2-イソシアネートエチル)-ビシクロ- (2,2,1) - ヘプタン、2-イソシアネートメチル-2

ト、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアネート、4-メチル-ジフェニルメタン-3,5,2',4',6'-ベンタイソシアネート、フェニルイソシアネートメチルイソシアネート、フェニルイソシアネートエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1,3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフュノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート、等の芳香族ポリイソシアネートが挙げられ、さらにこれらポリイソシアネートの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコ

ールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

これらのポリイソシアネートの中では、室温で液状で、かつ蒸気圧の低いものが好ましい。また熱及び光に対する変性の点から脂肪族系あるいは脂環族系のポリイソシアネートの方が望ましい。

これらはそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

これらのポリイソシアネートとポリチオールとの使用割合はNCO/SH(官能基)モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

本発明のプラスチックレンズはチオカルバミン酸S-アルキルエステル樹脂を素材とするものであり、イソシアネート基とメルカブト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合を主体とするが、目的によっては、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合以外にアロハネート結合、

ウレヤ結合、ピウレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアネート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100°C以上に高くし、イソシアネート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ピウレット結合を利用することもできる。このようにイソシアネート化合物と反応するメルカブト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また目的に応じて公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズ用樹脂は、通常、注型重合によ

り得られる。具体的には、ポリイソシアネートとポリチオールとを混合する。この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行ったのち、モールド中に注入し重合させる。この際、重合後の離型性を容易にする為、モールドに公知の離型処理を施しても差支えない。

〔発明の効果〕

このようにして得られる本発明のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂は高屈折、低分散かつ無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子素材として好適である。

また、本発明のチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッショング付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

〔実施例〕

以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。尚、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッペ数：ブルリッヒ屈折計を用い、20°Cで測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアーフランプを装備したウェザーメータにレンズ用樹脂をセットし、20時間経たところでレンズを取り出し試験前のレンズ用樹脂の色相を比較した。評価基準は、変化なし(○)、わずかに変色(△)、変色(×)とした。

〔実施例-1〕

チオビス(2,3-ジメルカブトプロパン)9.9g(0.04モル)と1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート13.5g(0.08モル)とを混合し、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型中に注入した。次いで、加热硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で耐候性に優れ屈折率n_D = 1.61、

アッペ数 ν = 39 であった。

〔実施例-2〕

チオビス(2,3-ジクロロプロパン)を水硫化ソーダと反応させて不純物として分子内スルフィド体および分子内ジスルフィド体を含む純度60%のチオビス(2,3-ジメルカブトプロパン)を得た。

次に、この反応生成物9.9gと、1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート13.5g(0.08モル)とを混合し、ガラスモールドとガスケットからなるモールド型中に注入した。次いで加熱硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で耐候性に優れ屈折率 n_{D^20} = 1.60、アッペ数 ν = 39 であった。

〔実施例-3〕

チオビス(2,3-ジヒドロキシプロパン)をチオウレアと反応させてテトラチクロニウム塩とした後に、これを塩基で加水分解して不純物として分子内スルフィド体および分子内ジスルフィド体を含む純度50%のチオビス(2,3-ジメルカブトプロパン)を得た。

次に、この反応生成物9.9gと、1,6-ヘキサメチ

レンジイソシアネート13.5g(0.08モル)とを混合し、ガラスモールドとガスケットからなるモールド型中に注入した。

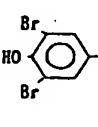
次いで加熱硬化させた。こうして得られたレンズは無色透明で耐候性に優れ屈折率 n_{D^20} = 1.61、アッペ数 ν = 39 であった。

〔実施例-4~8、比較例1~4〕

実施例1と同様にして、表1の組成でレンズ化を行った。性能試験の結果を表1に示した。

(以下余白)

表1

| | モリチオール、モリオール | モリイソシアネート | 屈折率 | アッペ数 | 耐候性 | 外観 |
|-------|---|-------------------------------|------|------|-----|------|
| 実施例-4 | (SCH ₂ CHCH ₂ SH) ₂ SH 0.04t ₈ | 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート 0.08モル | 1.62 | 39 | ○ | 無色透明 |
| 実施例-5 | S (CH ₂ CHCH ₂ CH ₂ SH) ₂ SHSH 0.04t ₈ | ↑ 0.08モル | 1.61 | 40 | ○ | ↑ |
| 実施例-6 | (SCH ₂ CHCH ₂ CH ₂ SH) ₂ SHSH 0.04t ₈ | ↑ 0.08モル | 1.62 | 39 | ○ | ↑ |
| 実施例-7 | (SCH ₂ CHCH ₂ SH) ₂ SH 0.04t ₈ | 1,3-キシリレンジイソシアネート 0.08モル | 1.68 | 32 | ○ | ↑ |
| 実施例-8 | (SCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ SH) ₂ SH 0.04t ₈ | ↑ 0.08モル | 1.65 | 33 | ○ | ↑ |
| 比較例-1 | 1,4-ブタンオール 0.07t ₈ | 1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート 0.07モル | 1.50 | 55 | ○ | ↑ |
| 比較例-2 | 1,2,3,-トリメチカブトベンゼン 0.033モル | ↑ 0.05モル | 1.66 | 27 | ○ | ↑ |
| 比較例-3 | D E T G 0.025モル | 1,3-キシリレンジイソシアネート 0.05モル | 1.60 | 35 | ○ | ↑ |
| 比較例-4 |  0.05t ₈ | ↑ 0.05モル | 1.61 | 27 | △ | 微黄色透 |